

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-120247

(P2002-120247A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

B 2 9 C 41/52

B 2 9 C 41/52

4 F 2 0 5

41/28

41/28

// B 2 9 K 79:00

B 2 9 K 79:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-314927(P2000-314927)

(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000. 10. 16)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 森 真一郎

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 吉野 道夫

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

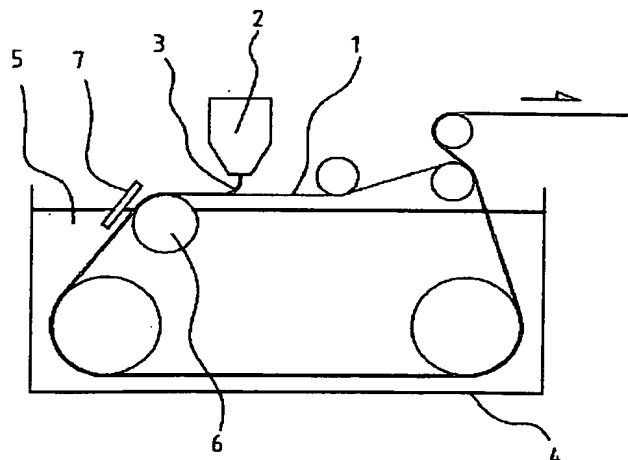
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿式製膜フィルムの製造法

(57) 【要約】

【課題】 湿式製膜法で製造されるフィルムに対し、フィルムの欠落、厚み斑がなく、且つ安定性、生産性に優れた方式で得られる湿式による製膜方法を提供する。

【解決手段】 支持体1が湿式浴4中の溶媒抽出溶液5に入液する部分に、支持体1と対面する位置に仕切り板7を隙間を開けて設置すると共に、支持体1の反塗膜面に支持体1を支持するガイド6を設けたことでポリマ溶液の塗膜面の剝離、膜厚斑を抑制したことを特徴とする湿式製膜フィルムの製造法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマ溶液からなるドーブを支持体上に流延して塗膜を形成し、該支持体と共に未凝固の該塗膜を湿式浴に浸漬する工程を含む湿式製膜フィルムの製造法において、該支持体と共に未凝固の該塗膜が該湿式浴中の溶液に入液する部分で、該塗膜の該支持体に面していない側に対面し、かつ該湿式浴の液界面の液中と液上に跨って該塗膜の少なくとも全幅範囲にわたるように、仕切り板を設置し、該仕切り板と該仕切り板に対面している塗膜面の表面の間の距離が、0.5～1.0mmであることを特徴とする湿式製膜フィルムの製造法。

【請求項2】 該仕切り板が目開きの無い板、または水透過性を有する多孔質体もしくは網状体である請求項1記載の湿式製膜フィルムの製造法。

【請求項3】 該支持体の塗膜面側と反対側の面に、該支持体を接触支持するガイドを設けたことを特徴とする請求項1または2に記載の湿式製膜フィルムの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は湿式製膜フィルムの製造法に関する。さらに詳細には、本発明は、フィルムの欠落、厚み斑がなく、且つ安定性、生産性に優れた湿式製膜フィルムの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高分子フィルムの製造法においては、有機ポリマの溶融してそれを口金から押し出し冷却固化して成形する溶融法に対し、有機ポリマを溶剤に溶かし、口金やコーターにより支持体上に該有機ポリマを流延し、その後、溶剤を抽出する溶液法がある。この溶液法においては、溶剤の抽出を気相内で行う乾式法に対し、液相で行う湿式法がある。

【0003】 この湿式法で得られるフィルムの中でも、芳香族ポリアミドフィルムは、強度、耐熱性に優れた特性を有している為に、電子基板材料、磁気記録材料等への用途に用いられている。一方、これらの用途においては、更なる小型化、高精度化の要求が高まっており、フィルムの薄膜化、表面平滑性の向上、膜厚の安定化が望まれている。

【0004】 従来、フィルムの例えば表面平滑性の向上を図るために、例えば特開平9-1568号公報では、支持体の表面性状を向上することにより表面性や耐久性の優れた芳香族ポリアミドフィルムを得る製法が提案されている。

【0005】 しかしながら、支持体の表面平滑性だけでは、フィルムの反支持体面側（支持体に対面している側と反対側のフィルム面）の表面平滑性、厚みの安定性を確保することはできない。特に、従来法では、例えば塗膜面の接液面側に膜厚斑を生じたり、低粘度のポリマ溶液を用いた場合には、未凝固状態で流延したポリマ溶液の塗膜面が湿式浴の溶剤抽出溶液に接する際、塗膜面の

剝離を生じるという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち本発明の目的は、フィルムの反支持体面の平滑性も含めて表面平滑性や厚みの安定性に優れた湿式製膜フィルムの製造法を提供することにある。また本発明の目的は、フィルムの反支持体面の平滑性も含めた表面平滑性や厚みの安定性に優れ、膜厚斑や塗膜面の剝離の問題のない無湿式製膜フィルムの製造法を提供することにある。

10 【0007】 本発明者らは、湿式浴の液面に接する際に生じる液面からの影響、支持体に生じる揺れ等の影響を軽減する手段として、接液部の安定性を得る為の機構を鋭意検討することにより、かかる課題が解決されることを見出して本発明に到達したものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、ポリマ溶液からなるドーブを支持体上に流延して塗膜を形成し、該支持体と共に未凝固の該塗膜を湿式浴に浸漬する工程を含む湿式製膜フィルムの製造法において、該支持体と共に未凝固の該塗膜が該湿式浴中の溶液に入液する部分で、該塗膜の該支持体に面していない側に対面し、かつ該湿式浴の液界面の液中と液上に跨って該塗膜の少なくとも全幅範囲にわたるように、仕切り板を設置し、該仕切り板と該仕切り板に対面している塗膜面の表面の間の距離が、0.5～1.0mmであることを特徴とする湿式製膜フィルムの製造法である。

【0009】 上記発明に加え本発明には、下記の発明も含まれる。

1. 該仕切り板が目開きの無い板、または水透過性を有する多孔質体もしくは網状体である上記発明記載の湿式製膜フィルムの製膜法。

2. 該支持体の塗膜面側と反対側の面に、該支持体を接触支持するガイドを設けたことを特徴とする上記発明または1に記載の湿式製膜フィルムの製造法。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明は、ポリマ溶液からなるドーブを支持体上に流延して塗膜を形成し、該支持体と共に未凝固の該塗膜を湿式浴に浸漬する工程を含む湿式製膜フィルムの製造法に用いられる。本発明において、湿式製膜フィルムとは、ポリマと該ポリマに対して良好な溶解性を示す溶媒を主成分とするポリマ溶液をドーブとして用い、これを口金やコータから支持体面にキャスト後、湿式浴内でポリマ溶液中の溶媒を除去して形成されるフィルムを示す。

【0011】 かかる溶媒の種類はポリマを溶解するものであれば特に限定するものではない。本発明の製造法は、ポリマ溶液の粘度として2000ポイズ以下のポリマ溶液に対して特に有効であるが、なかでも500ポイズ以下の粘度のポリマ溶液に対しては、その効果はより顕著に示される。また、支持体の種類、離型性、搬送速

度や湿式浴中の溶液流れの状態によっては、この粘度領域に限定するものではない。

【0012】本発明のポリマの例としては、例えば芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、ポリカーボネート、酢酸セルロース、フッ素系ポリマなどが挙げられるが、溶液ポリマの作製が容易であり溶媒抽出によるフィルム形成が可能なポリマであれば特に限定されない。

【0013】本発明の製膜に用いられる支持体としては、例えば、ステンレスなどの金属性のキャストイングドラム、キャストイングベルト、またはポリエチレンやポリプロピレンなどからなる有機フィルムを用いたり、ガラス繊維、高分子ポリマ繊維、例えば、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、ポリエチレン繊維でできた不織布を用いることも可能である。

【0014】支持体として、それ自体に剛性がない高分子フィルムや不織布、また薄膜金属のキャストイングベルトを用いる場合は、湿式浴内の液流や搬送駆動ローラからの影響により、支持体に揺れ、びびりを生じることがある。

【0015】このような場合には、湿式浴に接液する部分の液内、液上に跨った位置で、ガイドを支持体の反キャスト面に押し当てることで、支持体が有する揺れやびびりを接液部で抑制することができる。このガイドは、フィルムの搬送に追従する回転ガイドであっても、回転しない固定ガイドであっても構わない。もちろん、剛性が十分な支持体の場合であっても、ガイドを設けることはできる。

【0016】本発明では、該支持体と共に未凝固の該塗膜が該湿式浴中の溶液に入液する部分で、該塗膜の該支持体に面していない側に対面し、かつ該湿式浴の液界面の液中と液上に跨って該塗膜の少なくとも全幅範囲にわたるように、仕切り板を設置する。

【0017】特に、500ポイズ以下の低粘度ポリマ溶液を用いる場合には、塗膜面が未凝固であると湿式浴中の液に接する際、液面の流れや液面のうねりに対し、塗膜面が支持体から剥離したり凝固後の膜厚に斑が発生が顕著となりがちであるが、かかる場合には本発明の仕切り板を設けることによって、剥離や斑の問題が解決できる。

【0018】この塗膜面側に設置する仕切り板は、キャストイングドラムや支持体にガイドを用いる場合のいずれにおいても、キャストイングドラムやガイド上の塗膜面と仕切り板の面間に形成される湿式浴の液面の隙間が0.5mm以上、10mm以下の隙間距離とする。より好ましくは1mm以上、3mm以下である。

【0019】本発明の仕切り板としては、ポリマ溶液中の溶媒濃度や、仕切り板と支持体の間の単位隙間当たりを通過するポリマ溶液の量により、その材質などは適宜選択することができる。隙間内の溶媒濃度が湿式浴の濃度に対し著しく高くならなければ、水透過性を有さない

仕切り板、目開きのない板を用いても差し支えない。

このような目開きのない仕切り板として、例えばステンレス板、ポリプロピレン製の樹脂板などを挙げることができる。該隙間の濃度が著しく高くなり、フィルムの物性に影響がでる場合は、仕切り板として水透過性がある多孔質体や網状体を用いても差し支えない。このような多孔質体としては、例えば、炭化ケイ素多孔質体、ステンレス繊維やステンレス粉体の焼結体などを挙げることができ、網状体としては、例えば平織りのステンレス金網などを挙げることができる。

【0020】ここで、水透過性とは、多孔質体や網状体を25℃の水を満たした密閉容器の一部に設置し、内圧0.1MPaの水圧を付加した際に、多孔質体や網状体を介して容器外へ水が流出することを本願ではいう。また、仕切り板の幅については、該塗膜の少なくとも全幅範囲の幅以上とする。仕切り板のフィルム走行方向に対する長さは、液上に対しては少なくとも液面より突き出る長さを有する必要があるが、液中に対しては特に規定はない。

【0021】ポリマ溶液から、溶剤を抽出し凝固処理を行う湿式浴中の溶液には、少なくとも用いるポリマに対して、非溶剤となる組成を含んでいる必要がある。支持体の湿式浴中の液面に対する入射角度については、一般的には90°以下であるが、本発明においては特に角度については規定しないものの、本発明に係る効果の発現は、液面に対して入射角度が鋭角になるほど、塗膜面剥離に対しては顕著に現れる。

【0022】

【実施例】以下に本発明の実施の形態について、代表例として図1を参照しながら詳細に説明する。図1は本発明に関する湿式製膜プロセス略図を示す。図1において、1は支持体を示し、2はポリマ溶液を吐出するキャストイング口金である。3は該口金2から吐出され該支持体上に流延した膜状ポリマ溶液を示し、4はポリマ溶液から溶剤を抽出する湿式浴を示す。5は該湿式浴4に満たされ、ポリマ溶液中から溶媒を抽出する為の溶媒抽出溶液を示す。6は支持体1を溶媒抽出溶液面の液面上、下に跨って設置し、支持体1を支持するガイドを示し、7は支持体1と対面した位置に固定された仕切り板を示す。

【0023】【実施例1】図1に示す湿式プロセスにおいて、ポリマ溶液3に芳香族ポリイミドのポリマとNメチル-2-ピロリドン（以後NMPと略称）を溶媒と、ポリマ、溶媒重量比率が2:8となるポリマ溶液を用いた。ポリマ溶液の粘度は常温150ポイズであり、本ポリマ溶液を常温で口金2から支持体1上に流延し、凝固前の厚みで180μmの厚みの薄膜をキャストイングした。

【0024】支持体1には、ステンレス製の厚み1.7mmの金属キャストイングベルトを用いた。支持体1上

に流延した薄膜状のポリマ溶液3は、支持体1と共に湿式浴4内へ導き、NMPと非溶媒である水が7:3の重量比率からなる溶媒抽出溶液5中で溶媒抽出を行った。溶媒抽出溶液5の温度は30℃であり、該溶媒抽出溶液5中でのポリマ溶液3の処理時間は10分間行った。

【0025】また、支持体1の湿式浴4の入射角度は、溶媒抽出溶液5の水面に対して30°とした。また、仕切り板7の種類には、液透過性のないステンレス板を用い、支持体1と平行で、且つ塗膜面と仕切り板7の間には、3mmの隙間をあけた。仕切り板7の溶媒抽出溶液5中への浸漬長さは、液面から30mmの深さまで浸漬する長さとした。また、支持体1の走行速度は1m/minとした。

【0026】本条件により得られたフィルムを、50℃の温度で脱溶媒処理となる水洗を行い、乾燥を180℃で5分間行った。得られたフィルムの厚み斑を幅方向及びフィルム走行方向に対して測定し、且つフィルム表面の部分剥離の有無について測定を行った。この結果を表1に示す。

【0027】【実施例2】実施例1において、仕切り板7と支持体1の隙間のみを8mmに変更した。以上の変更以外は、実施例1と同様の条件のもと、得られたフィルムを、50℃の温度で脱溶媒処理となる水洗を行い、乾燥を180℃で5分間行い、フィルムの厚み斑を幅方向及びフィルム走行方向に対して測定し、且つフィルム表面の部分剥離の有無について測定を行った。この結果を表1に示す。

【0028】【実施例3】実施例1において、仕切り板7の種類に平織りのステンレス金網100メッシュを用

\* い、溶媒抽出溶液5中への仕切り板7への浸漬長さを100mmとした。また、ポリマ溶液3のポリマ含有率20wt%で、支持体1の走行速度を3m/minとした。以上の変更以外は、実施例1と同様の条件のもと、得られたフィルムを、50℃の温度で脱溶媒処理となる水洗を行い、乾燥を180℃で5分間行い、フィルムの厚み斑を幅方向及びフィルム走行方向に対して測定し、且つフィルム表面の部分剥離の有無について測定を行った。この結果を表1に示す。

10 【0029】【実施例4】実施例1において、支持体1にポリプロピレン製の厚み0.05mmのフィルムを用い、溶媒抽出液5の液面を境に、液上、液中に跨って支持体1の塗膜面側の反対側の面に接触する位置に回転支持ガイド6を設けた。以上の変更以外は、実施例1と同様の条件のもと、得られたフィルムを、50℃の温度で脱溶媒処理となる水洗を行い、乾燥を180℃で5分間行い、フィルムの厚み斑を幅方向及びフィルム走行方向に対して測定し、且つフィルム表面の部分剥離の有無について測定を行った。この結果を表1に示す。

20 【0030】【比較例1】実施例1と同様の条件のもと、仕切り板7のみ取り外して製膜を行い得られたフィルムを、50℃の温度で脱溶媒の水洗を行い、乾燥を180℃で5分間行った。得られたフィルムを、50℃の温度で脱溶媒処理となる水洗を行い、乾燥を180℃で5分間行い、フィルムの厚み斑を幅方向及びフィルム走行方向に対して測定し、且つフィルム表面の部分剥離の有無について測定を行った。この結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
幅方向	CV(%)	4.4	6.4	5.8	3.6	測定不可
	r 値(μm)	4	7	7	3	測定不可
走行方向	CV(%)	5.8	5.3	5.9	4.8	測定不可
	r 値(μm)	7	6	7	5	測定不可
塗膜面剥離有無		○	○	○	○	×

【0032】表1中、CV(%)は、各実施例、比較例とも同一測定条件において測定した厚みの標準偏差を平均値で割った値を百分率で表したものである。また、r 値は、測定区間中の最大厚みから最小厚みを除した値である。また、塗膜面剥離は、塗膜面が溶媒抽出液に接する際に一部でも剥離した場合を×とし、それ以外の剥離が生じなかったものを○とした。

【0033】

【発明の効果】本発明に関する製膜製膜法を用いることにより、従来では得ることのできなかった、塗膜面の接液面側の膜厚斑をフィルム幅方向、フィルム走行方向に

40 渡って抑制し、平滑性に優れた湿式フィルムの製膜を可能とした。また低粘度のポリマ溶液による塗膜面では、湿式浴の溶媒抽出液に接液する際、液面のゆれや支持体の揺れにより塗膜面が剥離する問題に対し、本発明に関する湿式製膜法を用いることにより、剥離を抑制することを可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の湿式製膜フィルムの製造法の代表例を示すプロセス略図である。

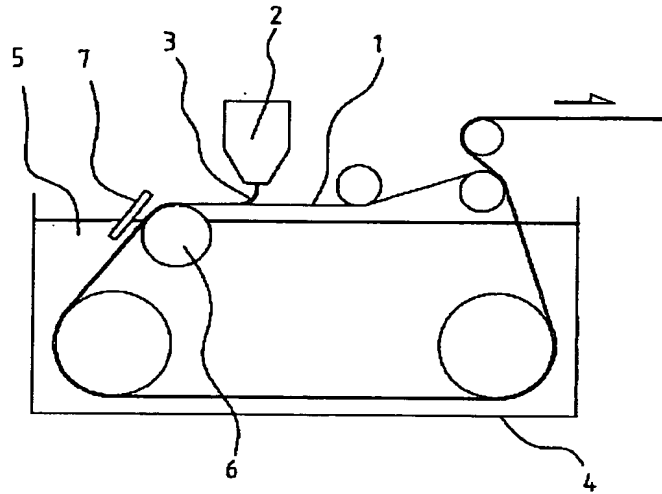
【符号の説明】

50 1：支持体

2 : キャスティングロ金  
3 : ポリマ溶液  
4 : 湿式浴

5 : 溶媒抽出溶液  
6 : 支持ガイド  
7 : 仕切り板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 勤  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4F205 AA40 AC05 AE09 AG01 AJ09  
AJ10 AM32 AR12 GA07 GA08  
GB02 GC07 GE01 GF22 GF24  
GF36 GF42 GN24 GN29